



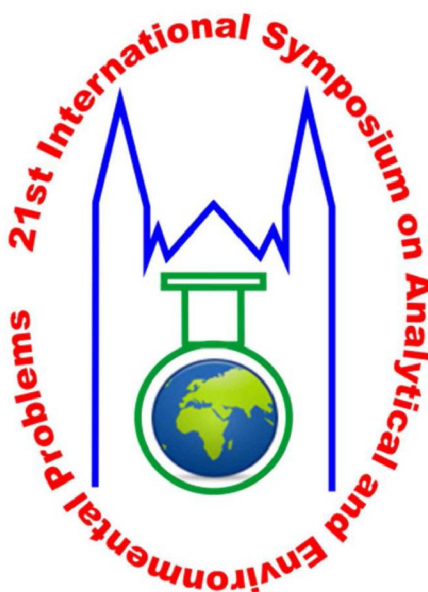
PROCEEDINGS OF THE

21st International Symposium

on Analytical and Environmental Problems

September 28, 2015

**University of Szeged, Department of Inorganic and
Analytical Chemistry**



Szeged
Hungary

Edited by:
Tünde Alapi
István Ilisz

Publisher:
University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical
Chemistry, H-6720 Szeged, Dóm tér 7, Hungary

ISBN 978-963-306-411-5

2015.
Szeged, Hungary

Olajszennyezett Vizek Tisztítása Ózonos Előkezeléssel Kombinált Membránszűréssel - Analitikai Problémák

Purification of Oil Contaminated Waters by Ozonation/Membrane Filtration Method - Analytical Aspects

Veréb Gábor, Sulumán Ádám, Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, Hodúr Cecília, László Zsuzsanna

*Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet,
6725 Szeged, Moszkvai krt. 9.; *e-mail: verebg@mk.u-szeged.hu*

1. Abstract

In the present study different type of analytic methods were applied for the description of the performance of ozonation/membrane filtration combined water purification method in case of oil contaminated water. The investigated micro- and ultra- (PVDF) membranes were not enough effective to the purification of oil contaminated waters. However a short ozonation pre-treatment increased effectively the elimination efficiency in the aspect of extractable oil content. Results highlighted that the decreased values of extractable oil content and chemical oxygen demand do not necessarily mean the reduced quantity of organic contaminants. Moreover, ozonation pre-treatment increased the total organic carbon content of the permeate. The present study highlighted that differences of applied analytic methods can results different conclusions in case of purification of oil contaminated waters.

2. Bevezetés

Magyarország vízfelhasználásának jelentős részét mélységi vizek kitermeléséből fedezi, melyek szennyeződései közül potenciális veszélyforrást jelentenek a kis koncentrációban jelen lévő ásványi olaj eredetű szennyezések. Az olajos szennyezések az ipari tevékenységek következtében is egyre fokozódó problémát jelentenek. Ezen szennyezések nem távolíthatók el hatékonyan a hagyományos vízkezelési eljárásokkal, sőt esetenként a kezelés során akár az eredetnél károsabb vegyületek is keletkezhetnek, mint például a klóros fertőtlenítés során keletkező klórozott szerves vegyületek [1].

Az alternatív vízkezelési eljárások közül mind a membránszeparáció, mind a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások („AOPs”) igen ígéretesek. A membránszűrés előnye, hogy nincs vegyszerigénye, nem történik kémiai átalakulás, így nem képződnek káros melléktermékek. Ugyanakkor az oldott szennyeződések eltávolítására csak az igen kicsiny pórusátmérővel rendelkező „ultra- és nanoszűrők” alkalmazhatóak, melyek azonban extrém magas nyomást igényelnek, ami korlátot szab a gazdaságos alkalmazhatóságnak. Az AOPs előnye hogy a szerves szennyezők széles körét képesek oxidálni, egyes esetekben akár a klasszikus értelemben vett kémiai adalékok hozzáadása nélkül (pl.: fotolízis, fotokatalízis, ózonozás), és elegendő időt biztosítva akár a teljes mineralizáció is elérhető. Hátrányként megemlítendő, hogy nagy szervesanyag tartalom esetén meglehetősen költséges az eljárás. Megoldást jelenthet a mikroszűrés és nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinációja. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a membráneltömődés mértékét is befolyásolhatják pl. az oldott anyag hidrofób jellegének csökkenésével [2], illetve a szűrendő komponensek méretének változtatásával [3]. Jelen munkánkban kis mennyiségű kőolajjal ($c=100$ ppm) szennyezett víz tisztíthatóságát vizsgáltuk ózonos előkezelés, és mikroszűrés kombinálásával.

3. Alkalmazott anyagok és módszerek

A modellszennyvíz előállításához desztillált vizet és kőolajat (MOL – algyői olajmező nyers kezeletlen ásványi olaja) használtunk fel ($c_{kőolaj}=100$ ppm). A modell szennyvizet ($V=500$ mL) ultrahangos kezeléssel homogenizáltuk (HIELSCHER UP200S - maximális

amplitúdó, teljes ciklusidő, $t=6$ perc). Megjegyzendő, hogy a „csak” ultrahangos kezeléssel homogenizált emulzió olajtartalmának egy része gyorsan szétvált, így vizsgálatainkhoz csak az alsó, stabil fázist használtuk fel.

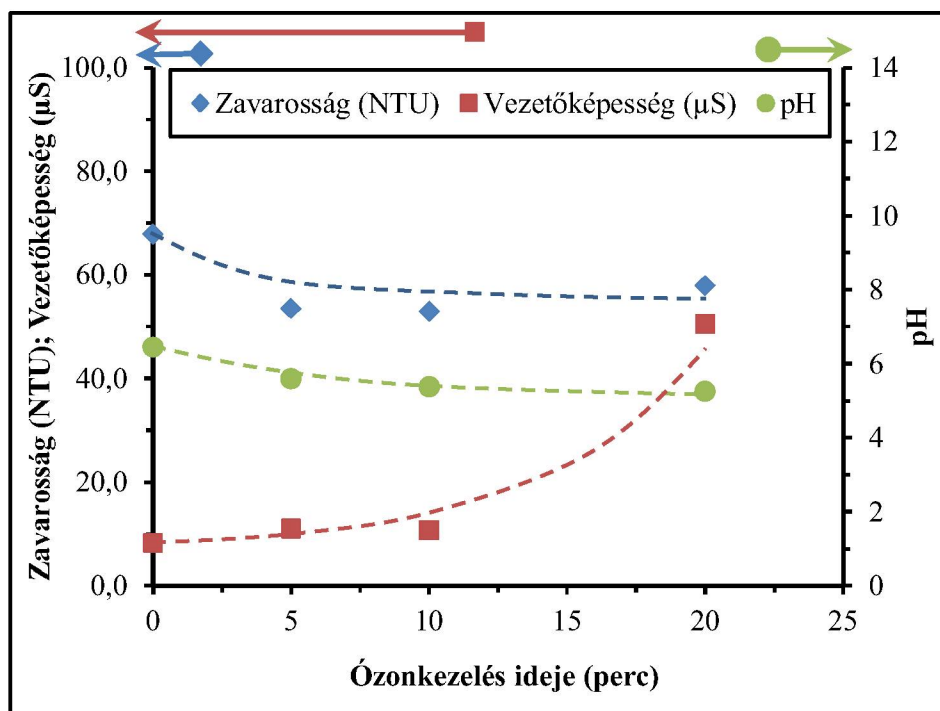
A kezelendő, és a kezelt vizek zavarosságát (*HACH 2100N*), vezetőképességét (*CONSORT C535*), pH-ját (*CONSORT C535*), kémiai oxigénigényét (*LOVIBOND ET 108* roncsoló és fotométer – kálium dikromátos meghatározás), extrahálható olajtartalmát (*WILKS* - InfraCal TOG/TPH analízátor; 20 perc extrahálás hexánnal) és teljes szerves széntartalmát (*TELEDYNE TEKMAR*) vizsgáltuk.

Az ózont tiszta oxigénből (*LINDE*, tisztaság: 3.0) állítottuk elő csendes elektromos kisüléssel elven működő ózon generátorral (*WEDECO* - Ozomatic Modular 4). Az emulziót tartalmazó elnyeletőedénybe - folyamatos mágneses kevertetés mellett - állandó (1 L/perc) térfogatárammal vezettük be az ózont tartalmazó oxigént. Az elnyeletőedénybe történő belépés előtt, illetve kilépés után átáramlásos küvettában spektrofotométerrel (*WPA LIGHTWAVE S2000*) mértük az ózon koncentrációját, amiből (a térfogatáram ismeretében) kiszámítottuk a különböző idejű ózonkezelések során a kezelt vízben elnyelődő ózon mennyiségét.

A membránszűréshez egy kevertetett cellás membránszűrő berendezést (*MERCK MILLIPORE* – *XFUF04701*) használtunk ($P=0,1$ MPa – nitrogén palackból, keverési sebesség: 50 rpm, szűrőfelület: 40 cm^2). A betáplált szennyvíz minden esetben 50 mL volt, és a mérést 40 mL permeátum átáramlásáig folytattuk (sűrítési arány: $VRR=5$). Az alkalmazott hidrofób membránokat (PVDF - $0,5\text{ }\mu\text{m}$ illetve PVDF - 30kDa) felhasználás előtt min. 24 óráig áztattuk desztillált vízben.

4. Kísérleti eredmények és kiértékelésük

Először az ózonkezelés modellszennyvízre gyakorolt hatását vizsgáltuk. A nem kezelt, illetve az 5, 10, 20 perces ózonkezelte vizek zavarosságát, vezetőképességét és pH értékeit mutatja be az 1. ábra.

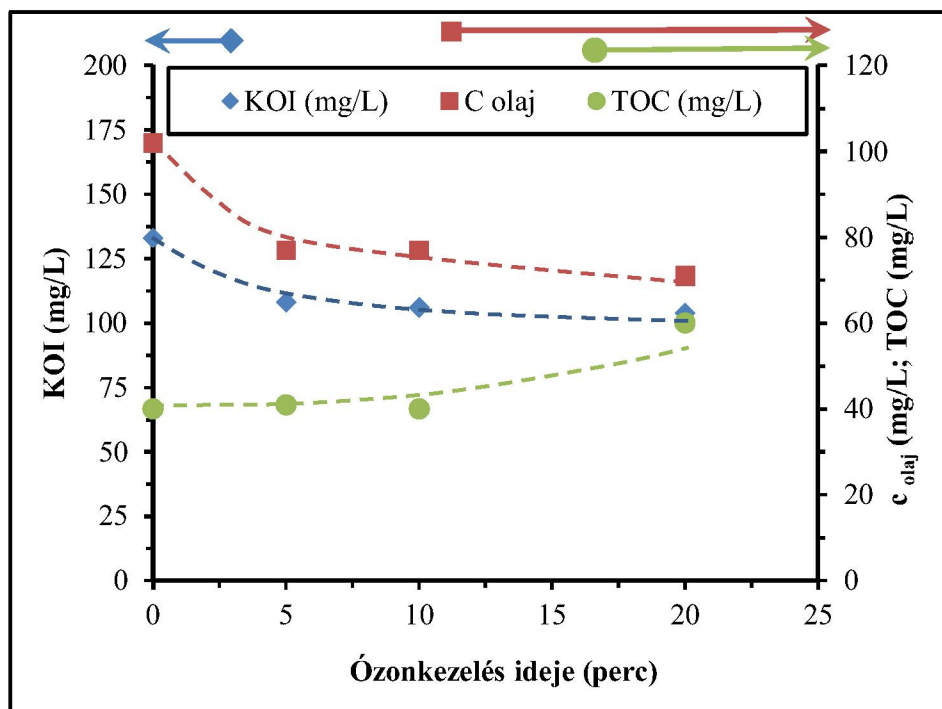


1. ábra. Az olajszennyezett víz zavarosságának, vezetőképességének és kémhatásának alakulása az ózonkezelés során

Az ózonkezelés hatására a kezelt víz zavarossága már az első 5 percben kb. 20%-kal csökkent, de a 10 illetve 20 perces kezelt vizek esetén már nem tapasztaltunk további

csökkenést. A csökkenés azzal magyarázható, hogy az oxidáció hatására poláris vegyületek keletkeznek, amelyek megváltoztathatják a cseppek felületi töltését. A cseppek megváltozott anyagi minősége, alakja és mérete megváltoztatja a fényszórást, feltehetően stabilizálja a cseppeket, így befolyásolva a zavarosságot [4]. A vezetőképesség az ózonkezelés hatására nőtt, míg a pH csökkent, mivel az oxidáció hatására a szénhidrogénekből szerves savak és ionok keletkezhetnek [5, 6].

A szennyezés-csökkentés mértékének jellemzésére mértük az extrahálható olajtartalmat, a kémiai oxigénigényt, és teljes szerves széntartalmat is (2. ábra).



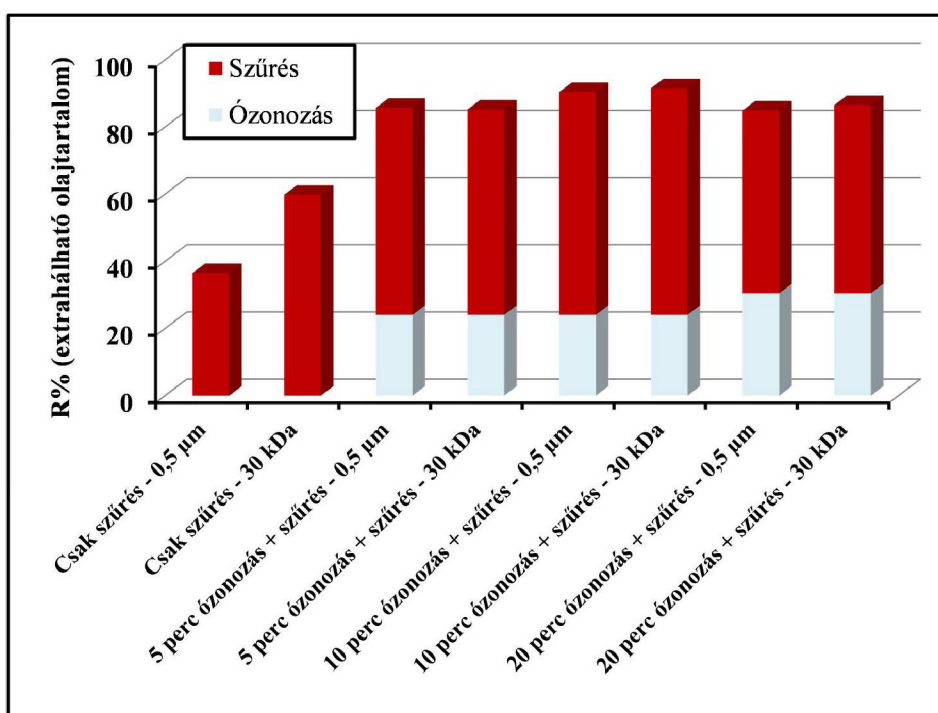
2. ábra. Az olajszennyezett víz kémiai oxigénigényének (KOI), extrahálható olajtartalmának (c_{olaj}), és összes szerves széntartalmának (TOC) alakulása az ózonkezelés során

A hexánnal extrahálható olajtartalom csökkent az ózonkezelés hatására, ami részben a tényleges szervesanyag-bontással magyarázható, ugyanakkor az apoláros molekulák oxidációja poláros szerves vegyületek (pl. szerves savak) keletkezéséhez vezet, melyeknek jobb a vízzoldhatósága, ezáltal kisebb arányban jutnak át az extrakció során a szerves fázisba. A kémiai oxigénigény (KOI) az extrahálható olajtartalommal együtt természetesen ugyancsak csökkent az elnyelt ózon mennyiségének növelésével (az oxidáció előrehaladtával). Megjegyzendő azonban, hogy az összes olajtartalom alapján jóval magasabb (~ 350 mg/L) kezdeti kémiai oxigénigényt várnánk, a stabil emulziót képző vizes fázis kémiai oxigénigénye azonban jelentősen kisebb volt, ami a vízben rosszul oldódó szénhidrogének vízfelszínen való kiválásával magyarázható. Az ózonkezelés hatására azonban stabilizálódhat az emulzió a jelen levő szerves sav- és iontartalom növekedése miatt, ami magyarázatot adhat az ózonkezelés során tapasztalt teljes szerves széntartalom (TOC) növekedésére.

Következőekben az ózonnal nem kezelt olajos emulziót mikroszűréssel és ultraszűréssel kezeltük. A 0,5 μm pórusátmérőjű membrán esetén az áteresztőképesség ~50%-kal csökkent a VRR=5 sűrítési arány eléréséig, míg a 30 kDa pórusátmérőjű membrán esetén ~80 %-kal. A szűrés időiben is jelentős különbségek voltak: a „PVDF - 0,5 μm ” membrán esetén, a szűrés 9 percre, a kisebb pórusátmérőjű membránnál 56 percre vett igénybe. Ennek oka (túl azon, hogy az ultraszűrő membrán kezdeti fluxus értéke mindössze ~25%-a a mikroszűrő membránon mért fluxus értéknek), hogy a kisebb pórusátmérőjű membrán esetén az olajcseppek nagyobb eltömődést okoztak. Ezt alátámasztják a fluxusértékek időbeni

alakulására illesztett eltömődési modellek is melyek közül a mikroszűrő membrán esetében az iszaplepleny szűrés modellje, az ultraszűrő membrán esetében a pórusos eltömődés modellje adta a legjobb illeszkedést. A mikroszűrő membrán esetében az ózonos előkezelések (5,10, 20 perc) nem befolyásolták számottevően a fluxus értékeket. A kezdeti fluxus értékekre az ultraszűrés esetén sem volt befolyással az ózonos előkezelés, azonban jelentősen csökkent az eltömődés mértéke. A korábbi ~80%-os fluxus csökkenés helyett mindösszesen 24-35%-os csökkenést mértünk az ózonnal előkezelt olajszennyezett vizek ultraszűrése során (a már említett VRR=5 sűrítési arány eléréséig). Egy lehetséges magyarázat lehet, hogy az ózonkezelés során olyan átmeneti termékek (pl. ózonidok) keletkezhetnek, amelyek az olajcseppeket merevebbé, kevésbé rugalmasá teszik, ezáltal kevésbé lesznek képesek „bepréselődni” a pórusokba.

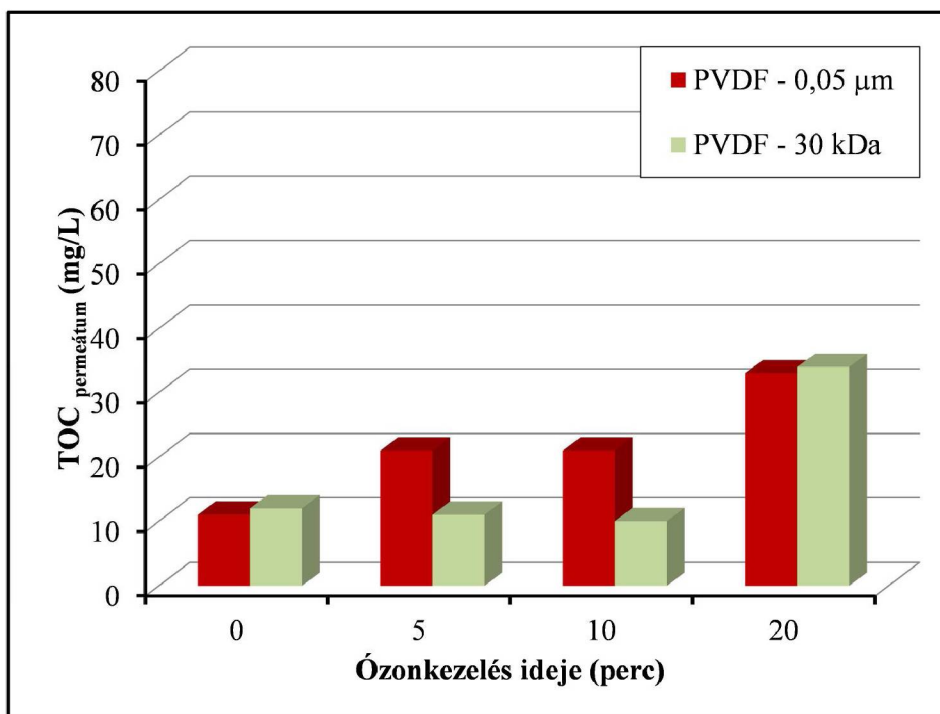
A következőkben azt vizsgáltuk, hogyan változik a szűréssel eltávolítható szennyezőanyag mennyisége az ózonos előkezelés hatására (**3. és 4. ábra**).



3. ábra. Az ózonos kezelés és membránszűrés hatása az extrahálható olajtartalomra

Az ózonos kezelés a mikroszűrés esetén jelentősen megnövelte a szűréssel eltávolítható olajtartalmat (~36%-ról ~62%-ra emelkedett az eltávolítás hatásfoka), ugyanakkor az ultraszűrő membrán esetében nem volt jelentős hatása. A **3. ábrán** látható, hogy az elő-oxidáció és a membránszűrés kombinálásával mindkét membrán esetében 80-90% körüli eltávolítási hatékonyságot mértünk az extrahálható olajtartalom értékére (az előkezelés ideje nem befolyásolta jelentősen az eltávolítás hatékonyságát). Érdekes továbbá az is, hogy az előkezelt minták esetében a mikroszűrő és az ultraszűrő membrán visszatartása között nincs jelentős eltérés.

Megmértük továbbá a permeátumok összes szerves széntartalmát is, és azt tapasztaltuk, hogy az extrahálható olajtartalom csökkenése ellenére a permeátumban jelen lévő összes szerves szennyezőanyag mennyisége megnőtt az ózonkezelés hatására (**4. ábra**). Ezen eredmények is alátámasztják, hogy az ózonnal kezelt oldatokban a kis szénatomszámú, vízben jól oldódó szerves vegyületek mennyisége megnőtt.



4. ábra. Az ózonos kezelés és membránszűrés hatása a szűrlet összes szerves széntartalmára

6. Következtetések

Összességében megállapítható, hogy az alkalmazott mikro- illetve ultraszűrő membránok (PVDF – 0,5 µm és 30 kDa) önmagukban nem mutattak nagy olajvisszatartást (az alkalmazott kísérleti körülmények között), azonban már rövid idejű ózonos előkezelés alkalmazásával is jelentősen növelhető az extrahálható olajtartalom eltávolításának hatékonysága. Az eredmények ugyanakkor egyértelműen rávilágítanak arra a tényre, hogy az extrahálható olajtartalom, és a kémiai oxigénigény csökkenése nem feltétlenül jelenti a szervesanyag tartalom csökkenését. Ellenkezőleg, az ózonos előkezelés hatására a teljes szerves széntartalom megnőtt a szűrletekben. Fontos eredménye a munkának, hogy rávilágít arra a tényre, hogy az olaj/víz emulziók kezelésének vizsgálatánál, eltérő analitikai módszerek alkalmazása akár eltérő következtetések levonását eredményezheti hasonló (vagy akár megegyező) kísérleti körülmények ellenére. Továbbá felhívja a figyelmet az olaj/víz emulziók instabilitásának problémájára, ami tovább nehezíti a helyes következtetések levonását.

Köszönetnyilvánítás

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők hálásak továbbá a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított anyagi támogatásért (NKFI témaszám K112096 és K105021) is.

Irodalomjegyzék

- [1] S.D. Richardson, M. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini, Mutat. Res.-Rev. Mutat. Res. 636. (2007) 178.
- [2] S. Geluwe, L. Bracken, B. Van der Bruggen, Water Research, 45. (2011) 3551.
- [3] Zs. László, Sz. Kertész, E. Mlinkovics, C. Hodúr, Sep. Sci. and Techn. 42 (2007) 1627.
- [4] P. Kundu, A. Agrawal, H. Mateen, I.M. Mishra, Chem. Eng. Science 102. (2013) 176.
- [5] L.R. Morrow, W.K. Martir, H. Aghazeynali, Wright D.E. US Patent No. 5.868.945 (1999)
- [6] C. Chen, L. Wei, X. Guo, S. Guo, G. Yan, Fuel Proc. Techn. 124. (2014) 165.